



TOHOKU
UNIVERSITY

中性子ラジオグラフィを利用した 超臨界水反応場のin-situ観察

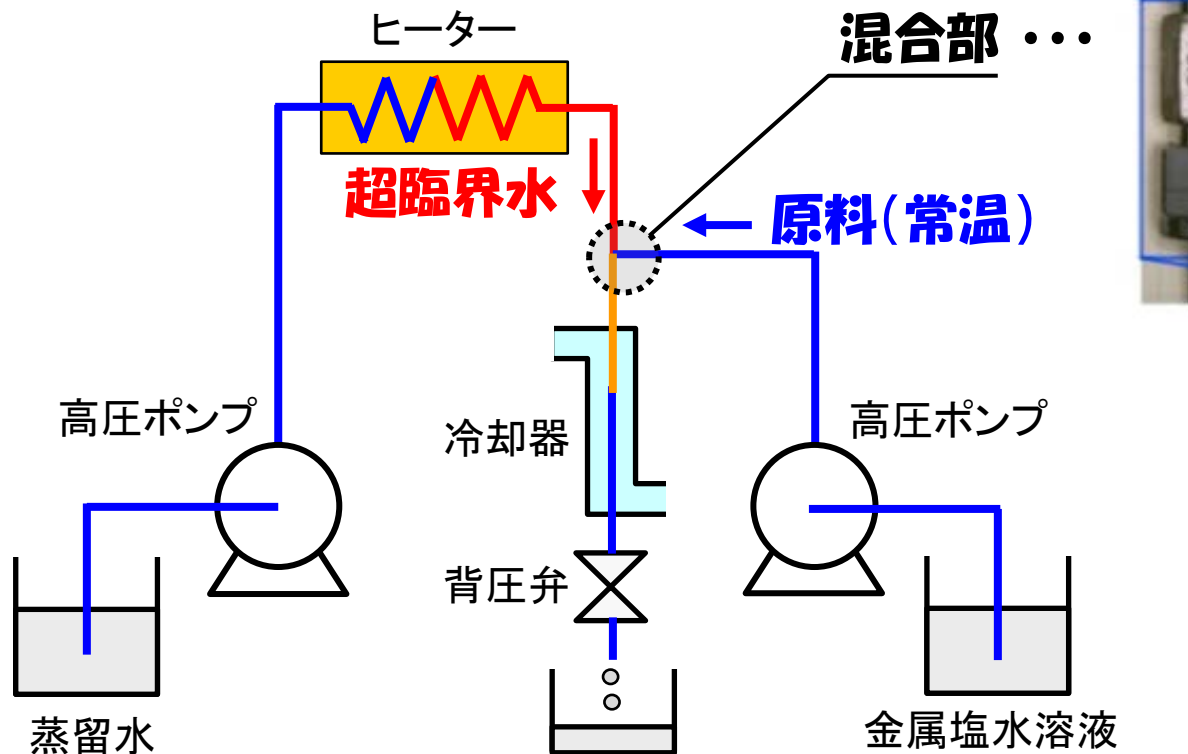
武川湧一¹⁾, 辻村将¹⁾, 山際幸士郎¹⁾, 久保正樹¹⁾,
塚田隆夫¹⁾, 高見誠一²⁾, 阿尻雅文³⁾, 杉岡健一⁴⁾,
杉本勝美⁵⁾, 竹中信幸⁵⁾, 齊藤泰司⁶⁾, 寺谷彰悟⁷⁾

1) 東北大院工, 2) 東北大多元研, 3) 東北大WPI, 4) 富山県立大工,
5) 神戸大院工, 6) 京大原子炉, 7) JPEC

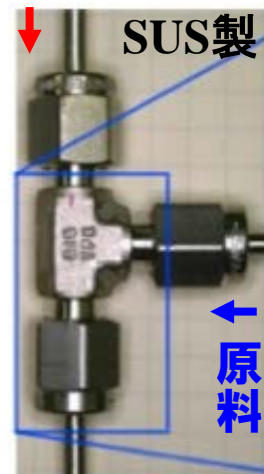
これまでの研究①

水の臨界温度: 374°C

臨界圧力: 22.1 MPa



超臨界水



温度: 約400°C

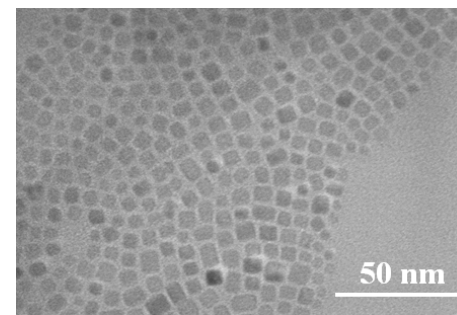
圧力: 25 MPa

流れの状態は?

温度分布は?

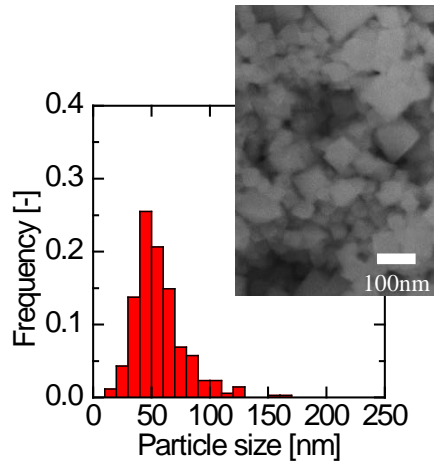
中性子ラジオグラフィ

酸化物ナノ粒子.....

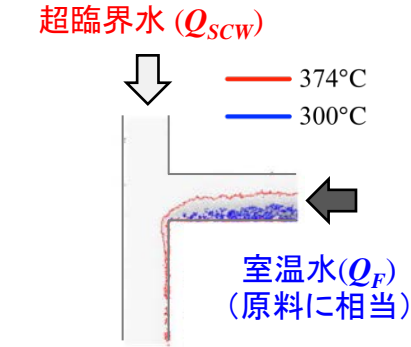


CeO₂ ナノ粒子 (TEM像)

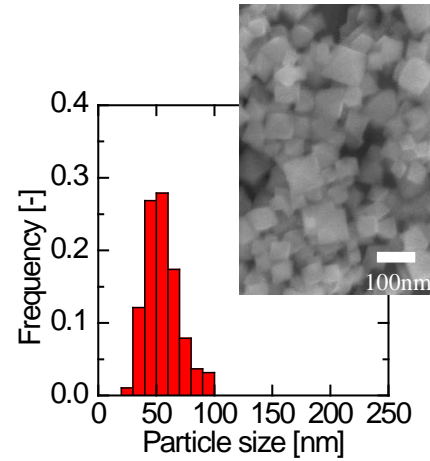
流通式超臨界水熱合成反応装置



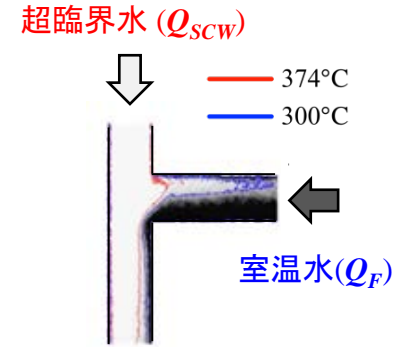
ナノ粒子粒径分布
& SEM像



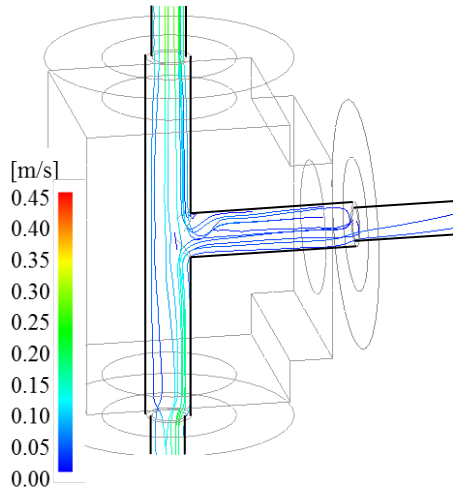
温度分布
(中性子ラジオグフィ)



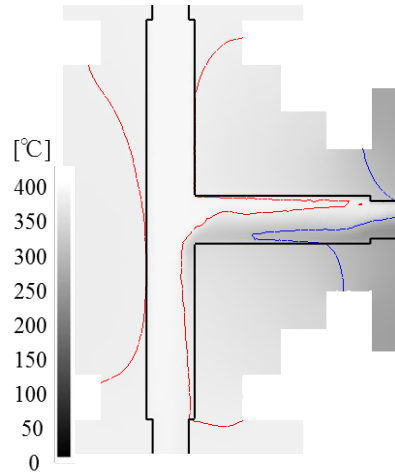
ナノ粒子粒径分布
& SEM像



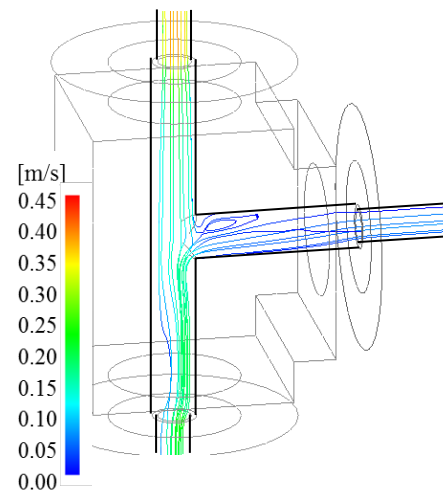
温度分布
(中性子ラジオグフィ)



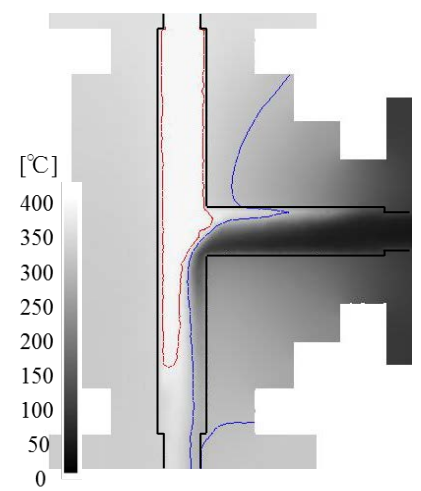
流線分布
(数値シミュレーション)



温度分布
(数値シミュレーション)



流線分布
(数値シミュレーション)

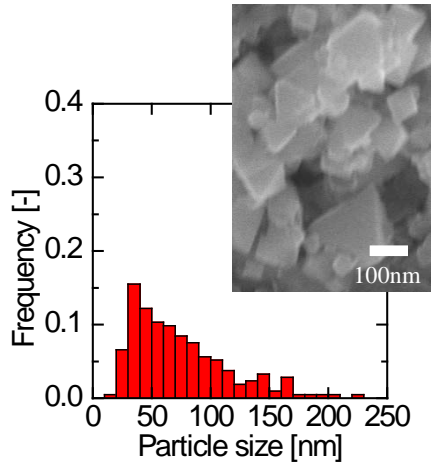


温度分布
(数値シミュレーション)

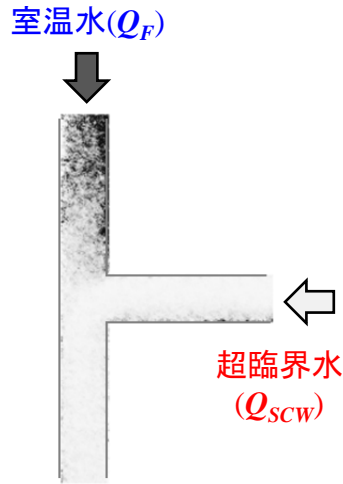
$Q_{SCW} = 8 \text{ g/min}, Q_F = 1 \text{ g/min}$

$Q_{SCW} = 12 \text{ g/min}, Q_F = 6 \text{ g/min}$

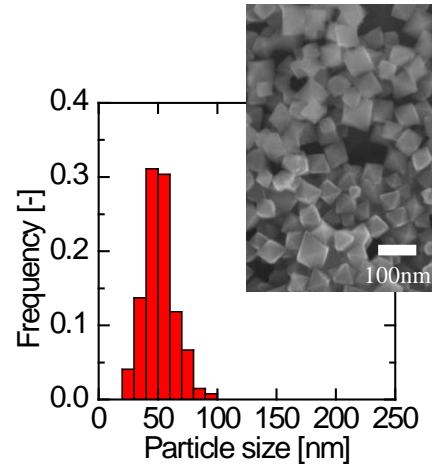
これまでの研究③



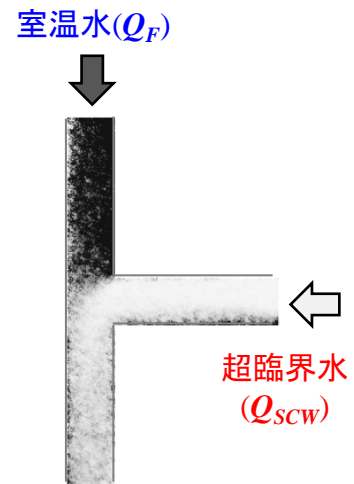
ナノ粒子粒径分布
& SEM像



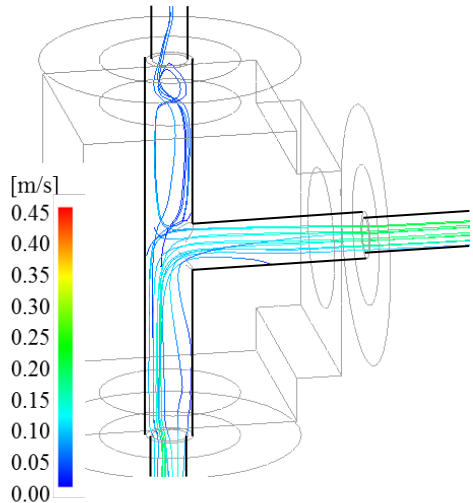
温度分布
(中性子ラジオグフイ)



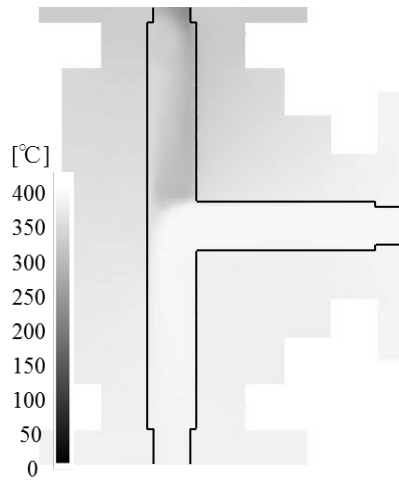
ナノ粒子粒径分布
& SEM像



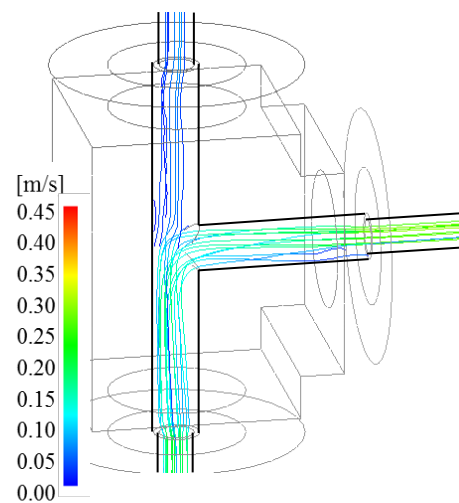
温度分布
(中性子ラジオグフイ)



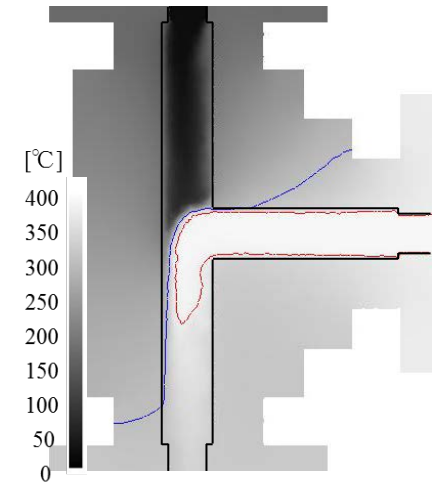
流線分布
(数値シミュレーション)



温度分布
(数値シミュレーション)



流線分布
(数値シミュレーション)



温度分布
(数値シミュレーション)

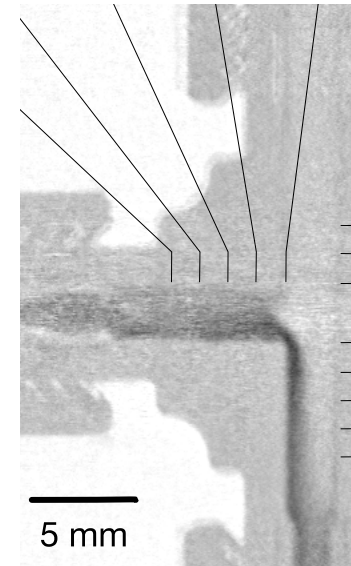
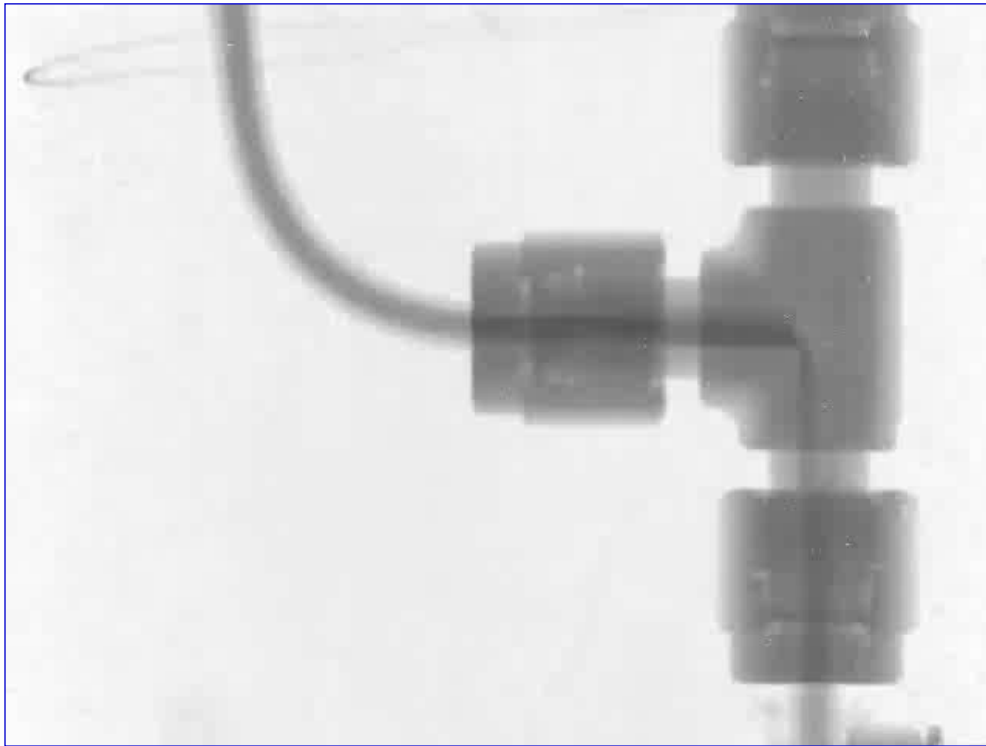
$Q_{SCW} = 8 \text{ g/min}, Q_F = 1 \text{ g/min}$

$Q_{SCW} = 12 \text{ g/min}, Q_F = 6 \text{ g/min}$

室温水(Q_F)



超臨界水(Q_{SCW})



中性子CTによる3次元可視化

$Q_{SCW} = 12 \text{ g/min}$, $Q_F = 6 \text{ g/min}$

新たな資源・エネルギー源として、



重質油の減圧残渣

超臨界水



分解

精製

軽質留分
軽油
減圧軽油



オイルサンド

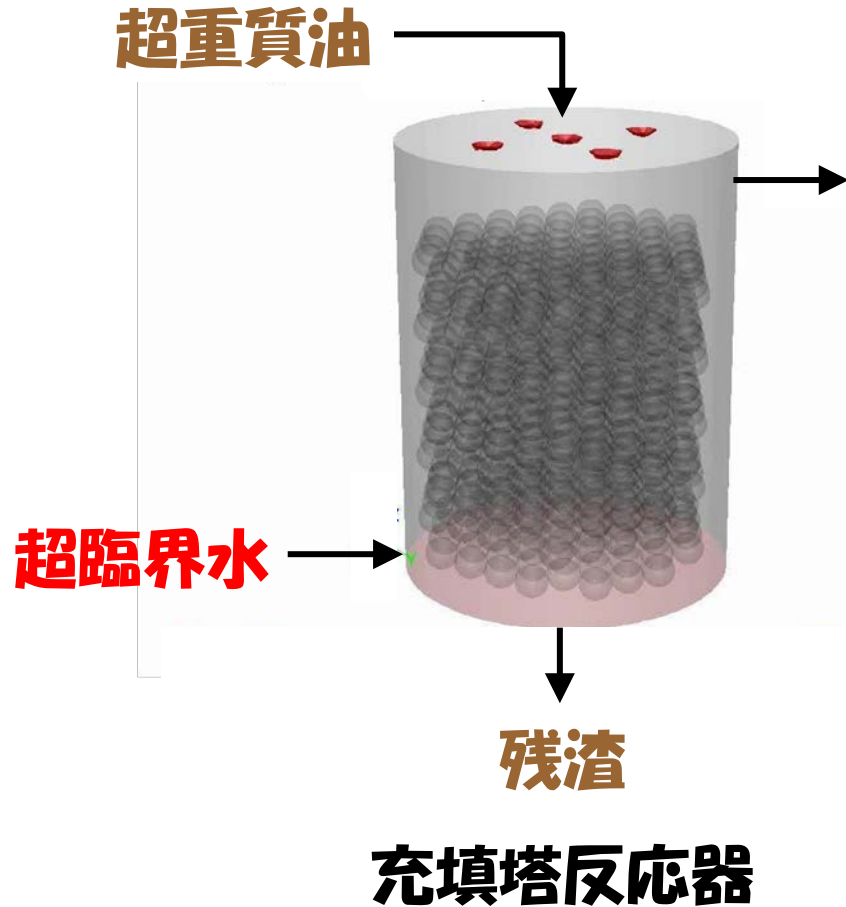


ビチューメン

非在来型超重質油

Review papers:

- 1) R.O. Camaz *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 1845 (2014)
- 2) M.T. Timko *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **96**, 114 (2015)
- 3) N. Li *et al.*, *Energies*, **8**, 8962 (2015)

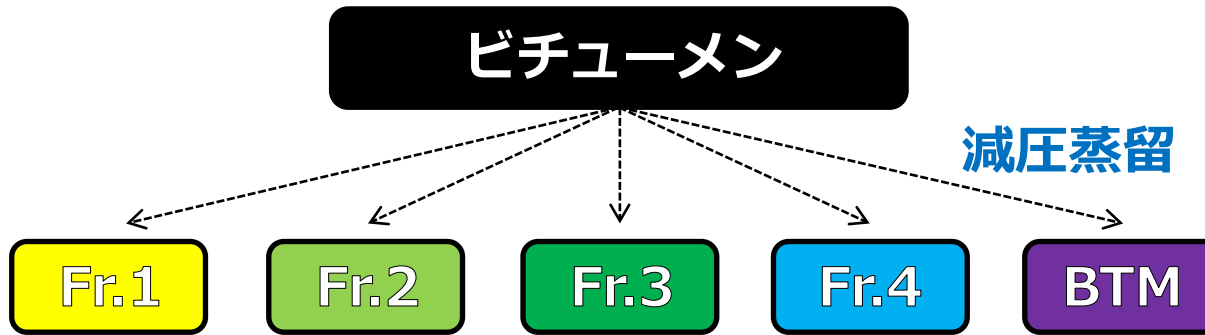


【目的】

- 超臨界水/超重質油の接触混合状態の把握
 - 中性子ラジオグラフィ
 - 数値シミュレーション
- 超重質油の熱物性測定 (表面張力等)

表面張力測定用試料

対象試料：ビチューメンを減圧蒸留により分画した留分および残渣

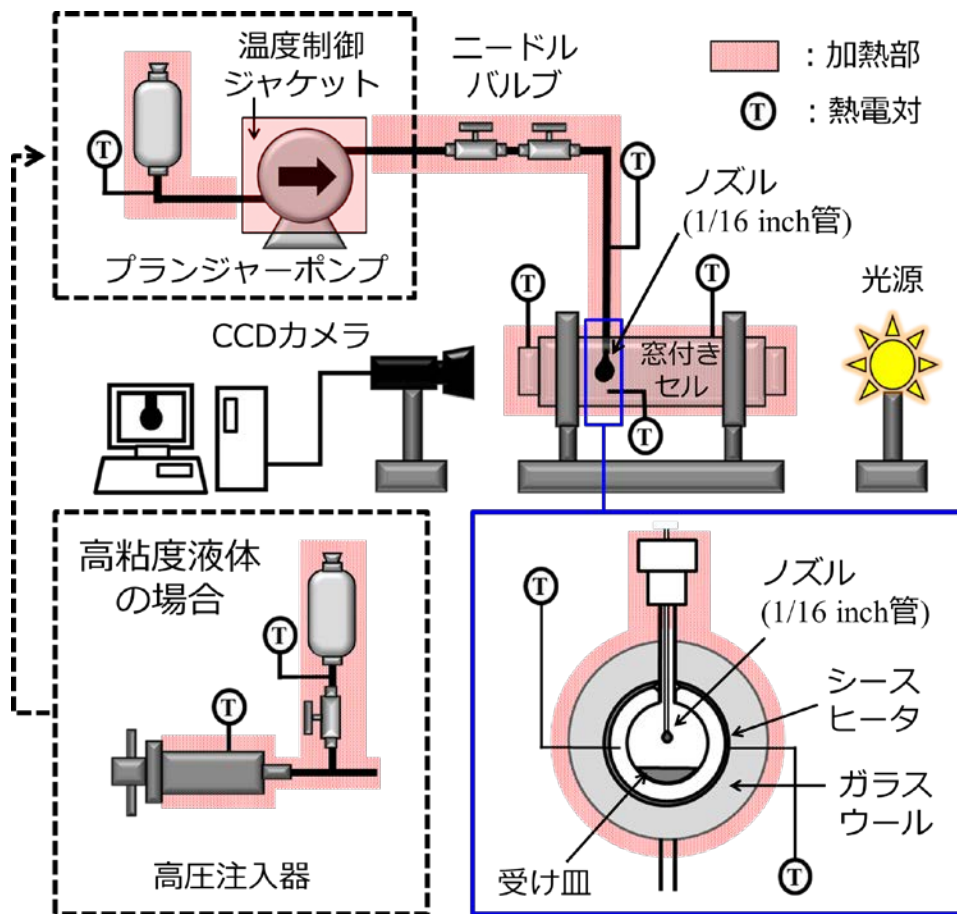


各試料の蒸留条件と常圧換算留出温度(AET)

	distillation condition					AET [°C]
	P [Torr]	T(Top) [°C]	T(Bottom) [°C]	Weight fraction [wt%]	Volume fraction [vol%]	
Fr.1	99.5	264.1	300.0	7.85	8.76	346.2
Fr.2	9.94	239.0	262.2	9.75	10.24	394.7
Fr.3	0.999	226.1	258.0	9.22	9.46	441.9
Fr.4	0.996	257.0	292.6	10.07	10.18	479.3
BTM	-	-	-	-	-	-

Pendant Drop法

ノズル先端に懸垂した液滴試料の形状から表面張力を算出



表面張力測定装置模式図

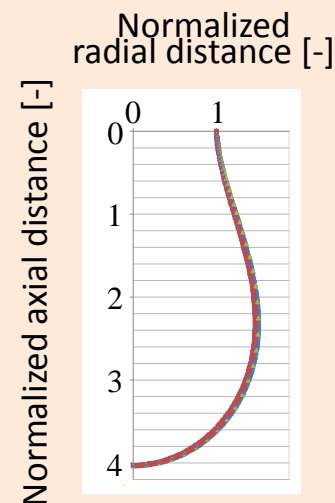
測定条件

圧力	常圧
温度[°C]	30 - 250

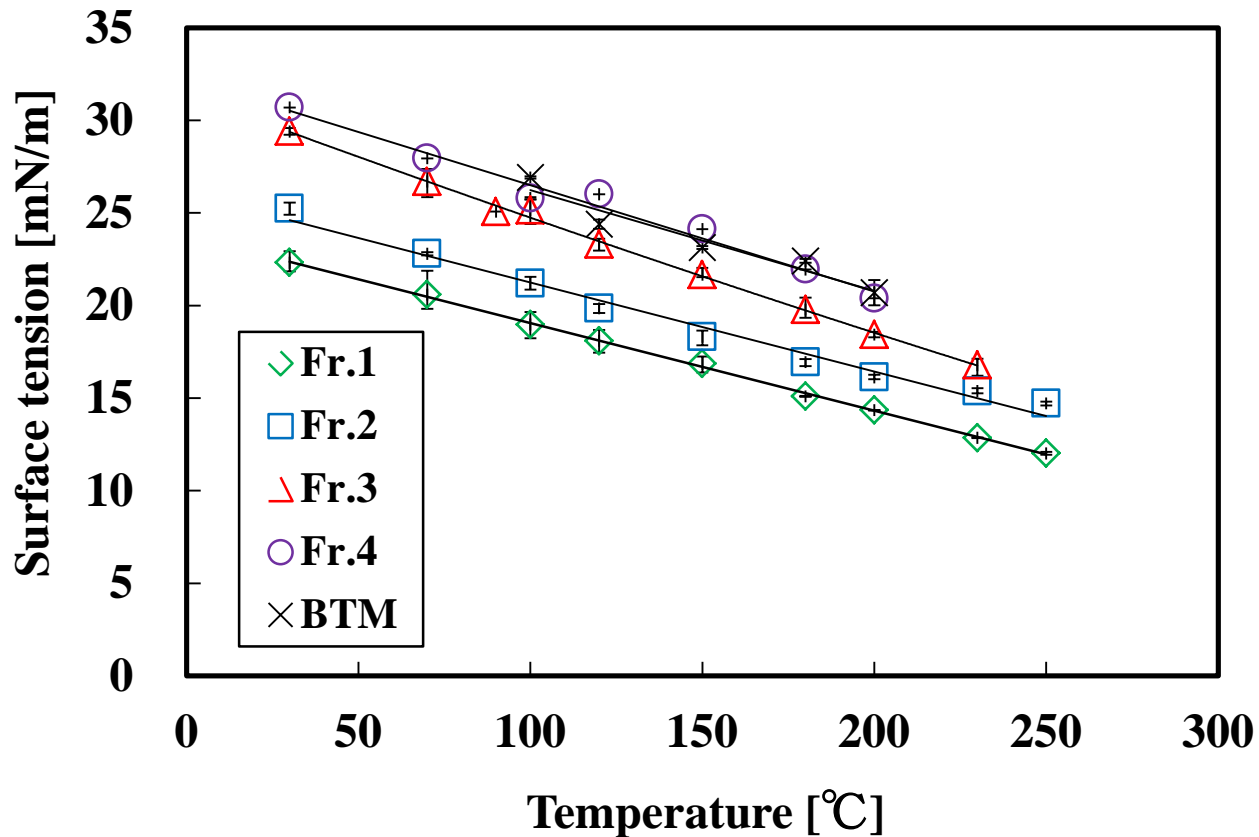
実験による懸垂液滴形状に
Young-Laplace式の数値解を
フィッティング



at 200°C



表面張力の温度依存性

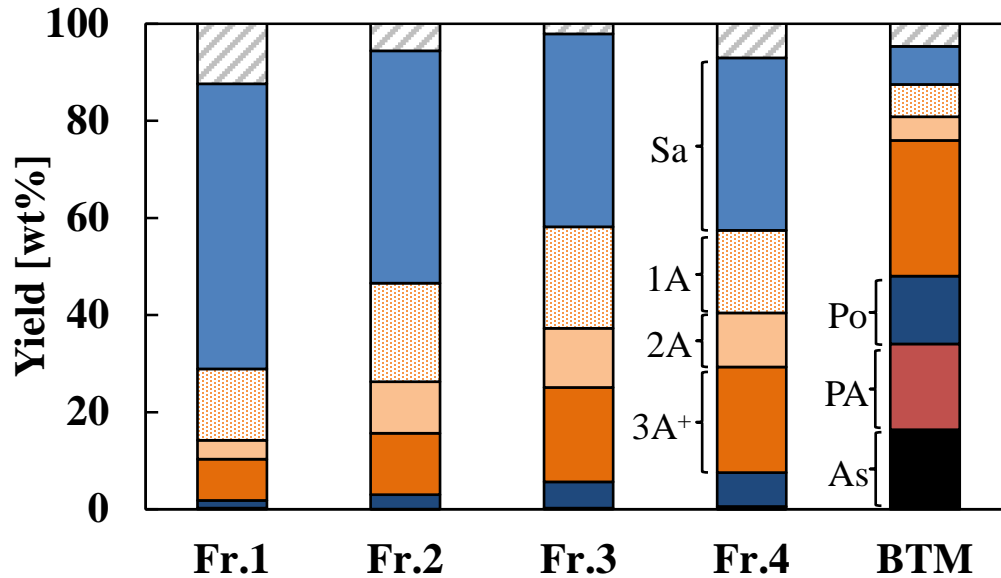


ビチューメン留分および残渣の表面張力の温度依存性

◆ 表面張力 : $BTM \approx Fr.4 > Fr.3 > Fr.2 > Fr.1$

試料の構成成分と表面張力の関係

表面張力 : BTM \approx Fr.4 > Fr.3 > Fr.2 > Fr.1



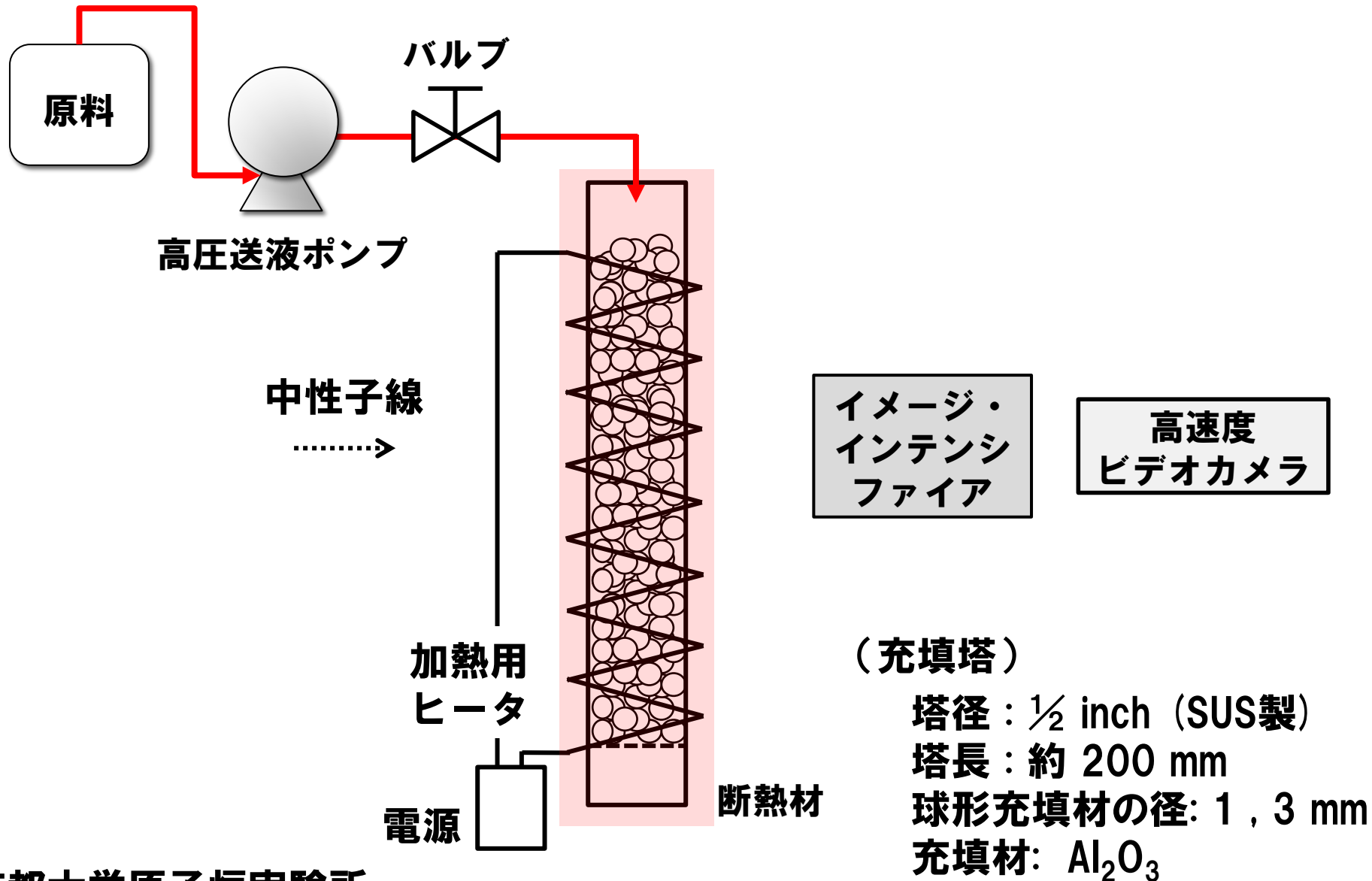
ビチューメン留分および残渣の構成成分※)

(カラムクロマトグラフィによる分画)

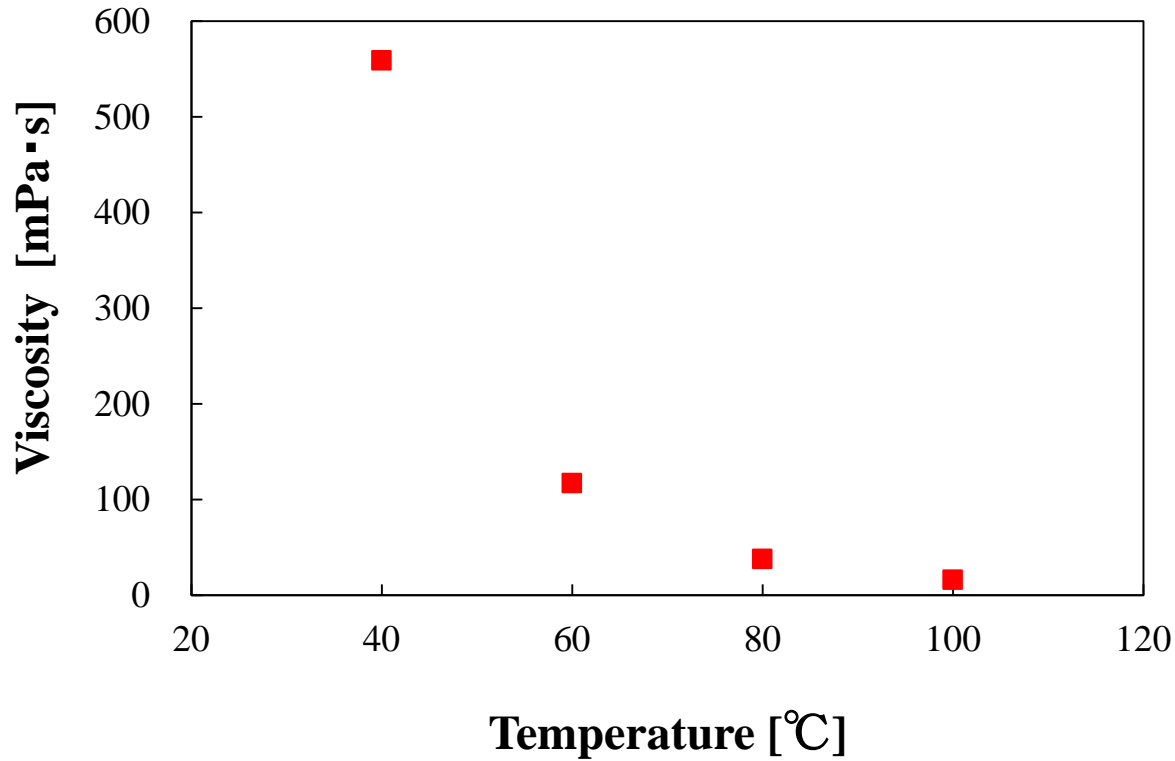
Sa: 飽和炭化水素分, 1A: 1環芳香族分,
2A: 2環芳香族分, 3A+: 3環以上芳香族分,
Po: 極性レジジン分, PA: 多環レジジン分,
As: アスファルテン分

- 飽和炭化水素の割合
Fr.4 < Fr.3 < Fr.2 < Fr.1
- 芳香族分の割合
Fr.4 > Fr.3 > Fr.2 > Fr.1
- アスファルテン, レジン
BTMに多く存在

充填塔反応器内の流動状態の可視化実験

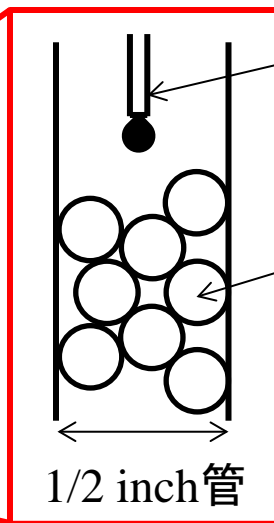
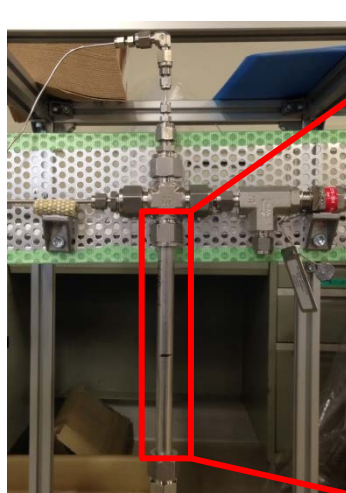


ビチューメン分画留分(Fr.4)



測定法: 振動式密度計
(Anton Paar/SVM300)

<観察対象>



1/16 inch管

充填材 : Al_2O_3

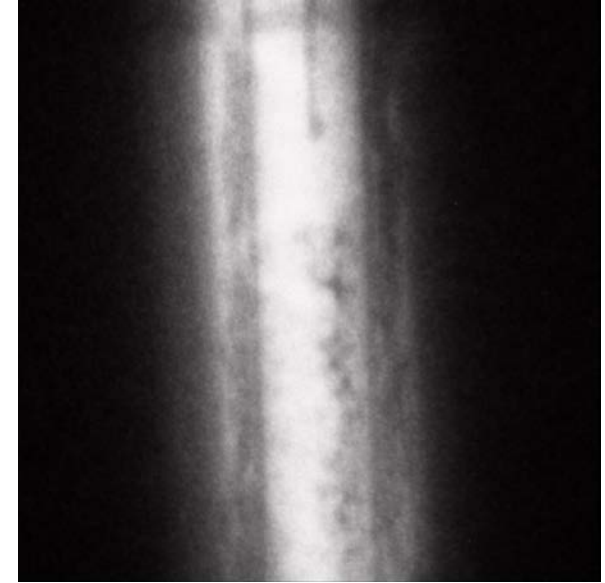
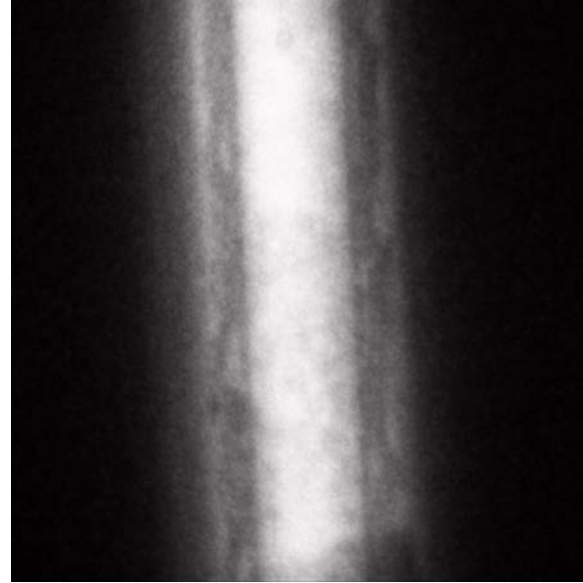
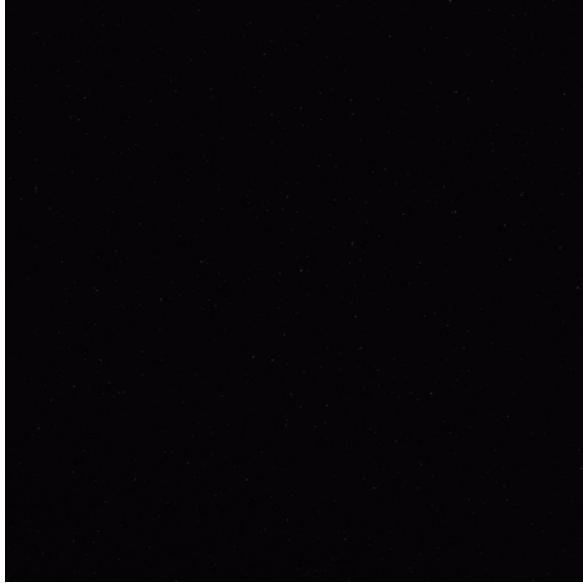
充填物径 : 1, 3 mm

1/2 inch管

<実験条件>

	試料	中性子線出力[W]	設定温度[°C]	測定温度[°C]	流量[$\mu\text{l}/\text{min}$]	充填物径[mm]	
①	Bitumen Fr.4	1 M	40	41.4	600	3	
②			80	80	600	3	
③			60	56.6	600	3	
④			80	69.8	600	1	
⑤			60	52.5	600	1	
⑥			80	72.5	250	3	
⑦			5 M	80	73	600	3
⑧				80	73	250	3
⑨				60	59.5	600	3
⑩				60	59.5	250	3
⑪				40	44.2	600	3
⑫				40	44.2	250	3

<実験結果>



中性子線出力 : 1 MW

5 MW

5 MW

測定温度 : 69.8 °C

44.2 °C

73.0 °C

充填物径 : 1 mm

3 mm

3 mm

流量 : 600 $\mu\text{l}/\text{min}$

600 $\mu\text{l}/\text{min}$

600 $\mu\text{l}/\text{min}$

中性子ラジオグラフィによる熱流動場の可視化

超臨界水熱法によるナノ粒子合成プロセス



超臨界水による超重質油改質プロセス

【謝辞】

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の
委託事業「重質油等高度対応処理技術開発事業」
の一環として実施されました。
ここに記して、謝意を表します。